Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.

Ueber die stereoisomeren Formen des α-Phenyl-ά-methylpiperidins.

Inaugural-Dissertation

welche

nebst den beigefügten Thesen

mit Genehmigung der hohen

philosophischen Facultät der königl. Universität Breslau

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

Mittwoch, den 15. Mai 1901, Mittags 12½ Uhr

in der Aula Leopoldina

öffentlich verteidigen wird

Helmuth Müller

Mag. pharm.

Opponenten:

Herr cand. phil. **E. Rieger.**

Herr cand. phil. **W. Blümel.**

Breslau

Buchdruckerei H. Fleischmann

1901

Meinen Eltern

Vorliegende Arbeit wurde im Winter-Semester 1899/1900 und im Sommer-Semester 1900 im chemischen Institut der Universität Breslau ausgeführt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Geheimen Regierungsrat

Professor Dr. A. Ladenburg

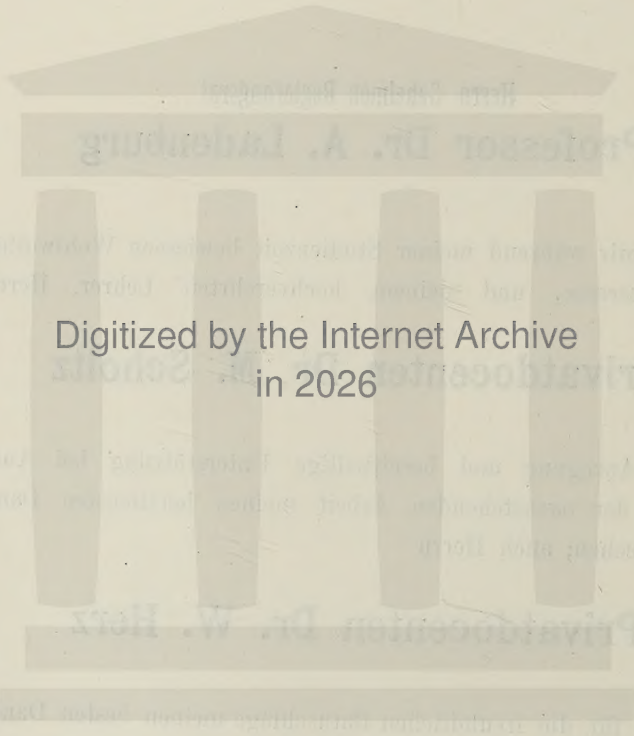
für das mir während meiner Studienzeit bewiesene Wohlwollen und Interesse, und meinem hochverehrten Lehrer, Herrn

Privatdocenten Dr. M. Scholtz

für die Anregung und bereitwillige Unterstützung bei Ausführung der nachstehenden Arbeit meinen herzlichsten Dank auszusprechen; auch Herrn

Privatdocenten Dr. W. Herz

sage ich für die freundlichen Rathschläge meinen besten Dank.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546309_0005

Die so überaus zahlreichen Isomeriefälle organischer Verbindungen durch Anordnung der Atome im Molecül zu erklären, war das Bestreben unserer bedeutendsten Chemiker im Laufe dieses Jahrhunderts gewesen und ist es auch heute noch.

So entstand zuerst in den vierziger Jahren die Radicaltheorie (1830—1845), welche auf Grund der meisterhaften Arbeiten Gay-Lussak's[1]) über das Cyan, von Wöhler und Liebig[2]) über das Benzoyl, von Bunsen über das Kakodyl,[3]) von Bercelius, Liebig und Dumas aufgestellt wurde; ihr folgte — von Dumas[4]) begründet — die Typentheorie (1848—1858), die wir in erster Linie Gerhardt[5]) zu verdanken haben.

So unschätzbare Verdienste diese beiden Theorien sich auch sonst um die Constitutionsbetrachtung und die Systematik organischer Stoffe erworben haben mögen, so vermochten sie doch nicht die rationelle Zusammensetzung der Atome im Molecül so zu erklären, dass uns die Existenz aller beobachteten Isomeriefälle klar geworden wäre. So konnte die Typenlehre wohl Isomerien, die zwischen Verbindungen verschiedener Körperklassen von abweichendem chemischen Charakter vorkommen, deuten, eine Isomerie von Körpern derselben Art war ihr unverständlich.

---

[1]) Ann. ch. 95, 136.
[2]) „ „ 3, 249.
[3]) „ „ 31, 175; 37, 1; 42, 14.
[4]) „ „ 33, 179 u. 259.
[5]) Ann. Chim. Phys. (s) 37, 331 u. Tracte de Chim. Bd. IV 1856.

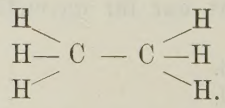
Erst die seit ungefähr 35 Jahren geltende und seither allgemein anerkannte Kekulésche Atomverkettungstheorie brachte uns hierin etwas Licht. Sie beschäftigte sich weder — wie die Radicaltheorie — damit, gewisse Atomcomplexe in organischen Verbindungen kennen zu lernen, die etliche Reactionen unzerstört überdauern, noch war sie — wie die Typentheorie — bestrebt, alle organischen Körper auf einige wenige einfache Verbindungstypen zu beziehen, sie ging vielmehr auf den Bau der Molecüle durch die Elementaratome selber ein, worin ihre Ueberlegenheit ihren Vorgängerinnen gegenüber beruhte. Ihre Behauptungen fussten auf einigen Grundgedanken aus der Frankland'schen Lehre von der Valenz, nach welcher der Kohlenstoff — der mit alleiniger Ausnahme seiner einfachsten Verbindung, des Kohlenoxydes — stets vierwertig auftritt, und nach welcher seine sämtlichen Valenzen einander gleichwertig sind, da nie Isomeriefälle beobachtet wurden, die auf eine Ungleichwertigkeit der Kohlenstoffvalenzen schliessen lassen.

So konnte Kekulé ein zwei Kohlenstoffatome enthaltendes Molecül nur derartig sich entstanden denken, dass die Kohlenstoffatome aneinander gelagert, infolge dessen einen Theil ihrer Affinitäten verloren haben und konnte für „n“ so mit einander zusammentretende Kohlenstoffatome den Wert ihrer Sättigungscapacität mit

$$C_n = 2_n + 2$$

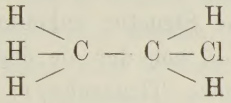
feststellen.

Im Aethan z. B., das zwei vierwertige Kohlenstoffatome und sechs einwertige Wasserstoffatome besitzt, konnte also die Atomanordnung nur derartig angenommen werden, dass die beiden Kohlenstoffatome mit je einer Valenz aneinander gekettet sind:



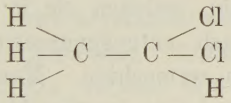
Theoretisch ist nur ein Aethan möglich und es existirt auch nur ein solcher thatsächlich. Wird ein Wasserstoff-

atom im Aethan durch irgend eine einwertige Atomgruppe oder Atom z. B. Chlor ersetzt,:

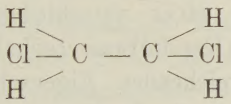


so kann natürlich wieder nur ein Halogensubstitutionsproduct entstehen, da ja alle Wasserstoffatome einander gleichwertig, in gleicher Weise mit den beiden Kohlenstoffatomen verknüpft sind und es daher gleichgültig ist, welches von den sechs Wasserstoffatomen man sich ersetzt denken kann.

Wird dagegen noch ein Wasserstoffatom durch Chlor ersetzt, so können diese beiden Halogenatome entweder an ein und dasselbe Kohlenstoffatome gekettet sein,



oder es tritt je ein Halogenatom an die beiden Kohlenstoffatome



Theoretisch sind daher zwei Dichloraethane möglich, was auch experimentell durch die Existenz des Aethylen- und Aethylidenchlorides erwiesen wurde.

Aber auch die Atomverkettungstheorie, so mächtig sie auch die Forschung anregte und zu unterstützen vermochte, konnte uns doch nicht sämtliche Isomeriefälle enthüllen. Man constatirte zuerst nur einige wenige „abnorme“ Fälle, deren Zahl aber im Laufe der Jahre zu bedeutend anwuchs, als dass man sie unerklärt hätte ignoriren können; sie veranlassten eine Erweiterung der Kekuléschen Theorie, und führten zu Hypothesen über die räumliche Lagerung der Atome innerhalb der Molecüle.

Wislicenus unstreitiges Verdienst war es, im Jahre 1873 den ersten Anstoss dazu gegeben zu haben; er schloss nämlich aus einer Reihe von Untersuchungen, dass der Paramilchsäure die gleiche Structur zukommen musste, wie der Gährungsmilchsäure — von der sie doch ohne Zweifel verschieden war — welche Thatsache er sich nur aus einer verschiedenen Lagerung der Atome im Raume erklären konnte. Diese Idee veranlasste nun van't Hoff, sich mit den Vorstellungen über die räumliche Configuration von Molecülen näher zu beschäftigen; von ihm unabhängig ungefähr zu derselben Zeit kam Le Bel zu den gleichen Resultaten, so dass beide Forscher nahezu gleichzeitig im Jahre 1874 ihre fast analogen Hypothesen veröffentlicht haben.

Die meisten der damals bekannten „abnormen" Isomeriefälle zeigten nämlich ein verschiedenes Verhalten gegen den polarisirten Lichtstrahl, welchen sie in geschmolzenem oder gelöstem Zustande nach entgegengesetzten Richtungen um gleichviel abzulenken vermochten. Man kannte eine rechts-, eine linksdrehende und eine inactive Modification der Weinsäure, Apfelsäure und Milchsäure. Diese optisch sich verschieden verhaltenden Modeficationen zeigen in chemischer Beziehung — ausser einer verschiedenen Löslichkeit und eines oft verschiedenen Krystallwassergehaltes einzelner Salze — durchaus keine abweichenden Eigenschaften von einander und mussten demnach gleiche Structur besitzen. Vor van't Hoff und Le Bel bezeichnete man diese Verbindungen als physikalisch isomer und wollte damit schlechtweg ähnliche Verhältnisse constatiren, wie man sie schon an etlichen anorganischen Körpern, am rechts- und linksdrehenden Quarz, Natriumchlorat und Natriumperjodat kannte. Doch die optische Activität dieser Körper ist nur an ihre feste, krystallinische Structur geknüpft und fällt hinweg, führt man sie in Lösung über; die oben erwähnten organischen Verbindungen besitzen ihre optische Activität aber in Lösung und solche, die unzersetzt verdampfen können, wie Campher und Terpentinöl etc., diese auch noch in Dampfform. So konnte im ersten Fall das optische Verhalten nur von der ver-

schiedenen Lagerung von Molecularcomplexen im festen Aggregatzustand abhängen, im zweiten Fall sind die Molecüle selbst optisch activ, und es musste daher eine andere Bauart ihrer selbst angenommen werden.

Schon früher hatte man bemerkt, dass die optisch activen, krystallisirten Verbindungen organischer und anorganischer Abstammung in unsymmetrischen Krystallformen auftreten, dass die Krystalle mit entgegengesetztem Drehungsvermögen zwar von analogen Flächen begrenzt werden, die aber anders angeordnet erscheinen, so dass die Krystalle durch Drehung durchaus nicht zur Deckung zu bringen sind und Bild und Spiegelbild von einander bilden, welche Eigenthümlichkeit man als „Enantiomorphismus“ bezeichnete.

Pasteur[1]) hatte schon im Jahre 1860 darauf hingewiesen, dass man auch in nicht krystallisirbaren, activen Substanzen eine ähnliche enantiomorphe, räumliche Anordnung der Atome im Molecül der rechts- und linksdrehenden Substanzen annehmen kann. Diese Vermuthung Pasteurs gerieth aber in Vergessenheit, bis man sich ihrer nach Aufstellung der van't Hoff und Le Bel'schen Hypothesen wieder erinnerte.

Neben den schon erwähnten Thatsachen aus der Lehre von der Valenz musste dieser Hypothese vor Allem ein Grundsatz der Atomverkettungstheorie vorausgesetzt werden, nach welchem die vier gesättigten Kohlenstoffvalenzen nicht willkürlich ihre Plätze wechseln können; nach unseren heutigen Anschauungen vollführen wohl die Atome periodische Schwingungen um einen gemeinsamen Schwerpunkt im Molecül, da aber hierdurch die Lage der Atome zu einander nicht verändert wird, so konnte man sich diese wohl an bestimmten Stellen des Raumes in ihren Bewegungsnullpunkten ruhend, also auch als ein starres System vorstellen, welche letztere Ansicht erst später zwar von Baeyer ausgesprochen, doch der van't Hoff und Le Bel'schen Hypothese vorausgesetzt wird.

---

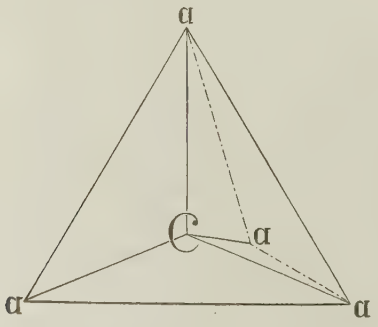
[1]) Leçons de chimie, p. 25.

Der Mangel einer Isomerie der Di- und Trisubstitutionsproducte des Methans erzwang die Annahme, dass alle vier Kohlenstoffvalenzen nicht in einer Ebene, sondern nur im Raume liegen können. Denn bezeichnet man mit C das Kohlenstoffatom und mit a, b, c, d, einwertige Atome oder Complexe, mit denen es gesättigt erscheint, und würden alle diese in einer Ebene gelegen sein, so giebt es allerdings immer nur einen Körper der Formel C [a_4] und C [a_3, b]; dagegen müssten schon je zwei Isomere von dem Typus C [a_2 b_2] und C [a_2, b, c] und sogar drei Isomere der Form C [a, b, c, d] existiren, was sich aber durchaus nicht durch die experimentellen Thatsachen erweisen lässt.

Nimmt man aber mit van't Hoff und Le Bel eine räumliche Configuration der gesättigten Valenzen des Kohlenstoffes an, so entspricht die einfachste Vorstellung ihrer räumlichen Anordnung den Eckpunkten eines regulären Tetraëders, in dessen Mittelpunkte man sich das Kohlenstoffatom zu denken hat.

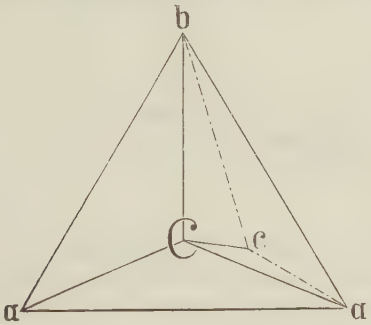
Eine Isomerie bei dieser Annahme ist — wie gleich auseinander gesetzt werden wird — nur dann noch bei Körpern der Form C [a, b, c, d] möglich.

Denn wird in einem solchen regulären Kohlenstofftetraëder von dem Typus C (a_4]

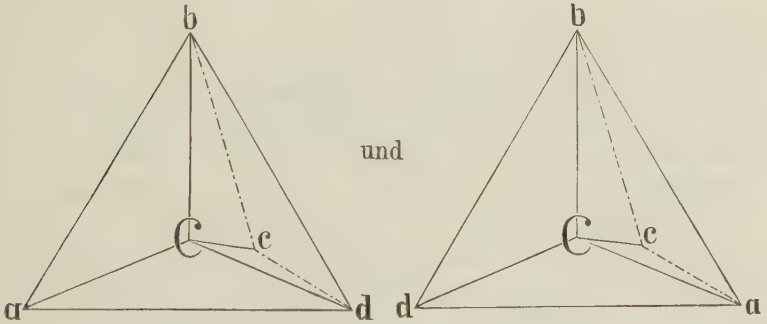


eine seiner Seitengruppen „a“ durch eine andere Gruppe „b“ ersetzt, so tritt diese an Stelle irgend einer von den vorhandenen Gruppen ein; es giebt daher nur einen Körper der

Form C [a_3, b]. Wird in diesem neuen Körper noch eine Gruppe „a“ durch eine andere „c“ substituirt, so kann wiederum nur ein neuer Verbindungstypus der Form C [a_2, b, c] resultiren, da ja das räumliche Stellungsverhältnis der drei „a“ Gruppen zur Gruppe „b“ dasselbe geblieben ist.



Eine Isomerie wird dann erst entstehen können und einzig und allein möglich sein, führt man in die obige Verbindungsform eine dritte von a, b, c verschiedene Gruppe „d“ an Stelle der links oder rechts vom Beschauer stehenden Seitengruppen „a“ ein.



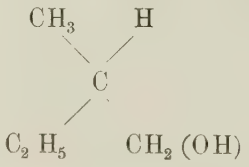
Doch einem regulären Tetraëder wird das angenommene Kohlenstofftetraëder nach van't Hoff nur dann entsprechen, wenn seine vier gesättigten Valenzen untereinander gleich sind; denn nur dann kann die Atombindekraft des mittelständigen Kohlenstoffatomes ihnen gegenüber dieselbe, also auch ihre Abstände von ihm gleich bleiben. In jedem an-

deren Falle, wo die Valenzen mit verschiedenartigen Atomen gesättigt sind, wird die Atombindekraft des Kohlenstoffatomes ihnen gegenüber verschieden gross sein, die Abstände von ihm müssen ungleich, das gedachte Tetraëder irregulär werden; theilweise wird an dieser angenommenen Verschiebung auch die gegenseitige Beeinflussung der Atome mitwirken.

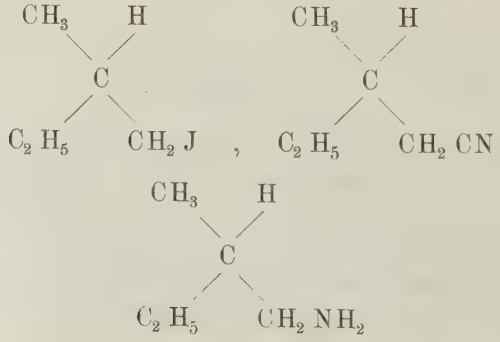
Sicherlich wird aber einem Kohlenstoffatome von der Form C[a, b, c, d] — das van't Hoff „asymmetrisch" nannte — ein irreguläres Tetraëder ohne jede Symmetrieebene entsprechen.

Van't Hoff und Le Bel wiesen nun nach, dass allen optisch activen organischen Verbindungen wenigstens ein solches asymmetrisches Kohlenstoffatom eigenthümlich ist, was den unsymmetrischen Bau des Molecüls, die Bildung solcher enantiomorpher Configurationen und ihre optische Activität bedingt. Denn diese erlischt sofort, wird die Asymmetrie des Kohlenstoffatomes aufgehoben.

Wird so z. B. im optisch activen Amylalkohol

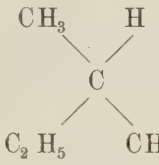


die Hydroxylgruppe der Reihe nach durch Jod, Cyan, Amide, etc. ersetzt,



so bleibt dieser — da nichts an der Asymmetrie des Kohlenstoffes geändert wurde — optisch activ.

Wird aber die „OH“ Gruppe durch Wasserstoff substituirt,



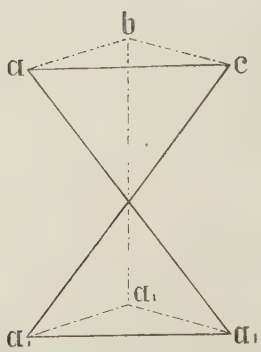
so geht mit dem asymmetrischen Kohlenstoff — da nun zwei Atomgruppen gleichartig geworden sind — auch die optische Activität verloren.

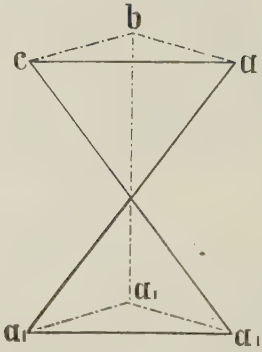
Theorie und experimentelle Erfahrung bestätigen als vollkommen einander.

Dieselben Gesetzmässigkeiten konnte van't Hoff auch für Körper mit zwei oder beliebig vielen asymmetrischen Kohlenstoffatomen ableiten, sie werden nur etwas complicirter, was sowohl die Zahl der zu erwartenden Isomeren, als auch ihr chemisches Verhalten im Allgemeinen betrifft.

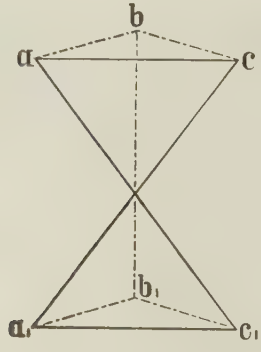
Treten zwei mit Complexen derselben Art gesättigte Kohlenstoffatome in chemische Bindung, so nahm van't Hoff an, dass die beiden sie vorstellenden tetraëdrischen Gebilde mit je einer Ecke aneinander gebunden sind und um eine gemeinsame Axe nach entgegengesetzter Richtung gleich schnell rotiren. Sind aber die Atome beider tetraëdrischen Systeme verschieden, so nahm er an, dass sich diese beiden durch Drehung in die für das chemische Gleichgewicht günstigsten Lage zu einander immer so einstellen werden, wie es dem richtenden Einfluss, den die Atome und Complexe des einen auf die des anderen Systemes ausüben, entspricht. Um welche Gleichgewichtslage sie dann periodische, pendelartige Schwingungen ausführen und welche für die beiden Systeme einzig und allein dauernd möglich ist.

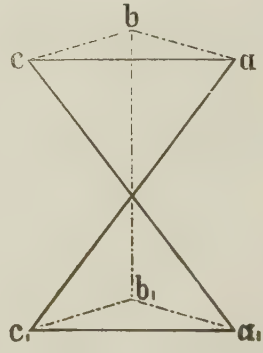
Wird nun das eine von den beiden Kohlenstoffatomen asymmetrisch, so werden immer nur zwei Isomere

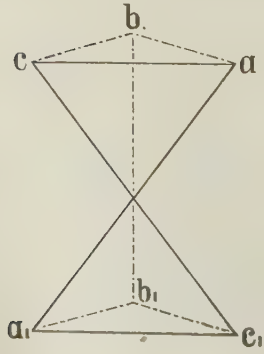


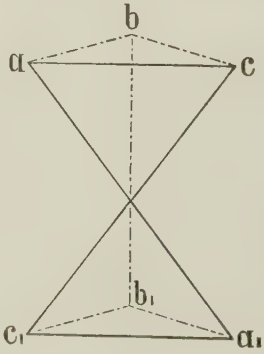


entstehen können, welche durch Drehung der Tetraëder nicht zur Deckung zu bringen sind. Wird das andere Kohlenstoffatom aber auch asymmetrisch, so müssen vier solche Isomere









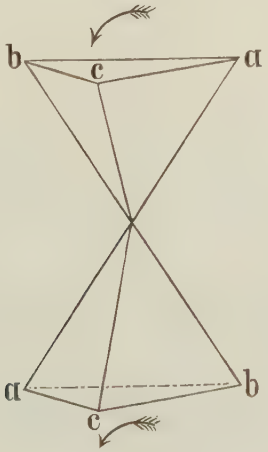
existiren. Eine Verbindung mit „n“ asymmetrischen Kohlenstoffatomen wird daher in

$$N_1 = 2^n$$

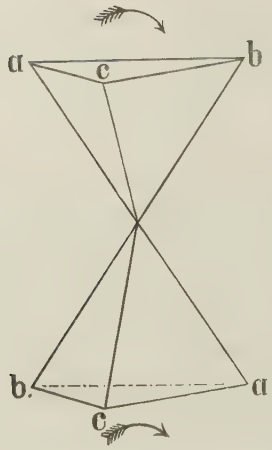
isomeren Modificationen auftreten können. Haben aber Körper zwei oder mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome und sind diese mit gleichen Atomen oder Gruppen gesättigt — besitzen ihre Molecüle also einen symmetrischen Bau — so muss nach van't Hoff's Theorie auch die Zahl der Isomeren geringer werden, und er konnte dann für „2 p“ solche asymmetrische Kohlenstoffatome besitzende Körper die Zahl ihrer Isomeren mit:

$$N_2 = 2^{p-1} \cdot (2^p + 1)$$

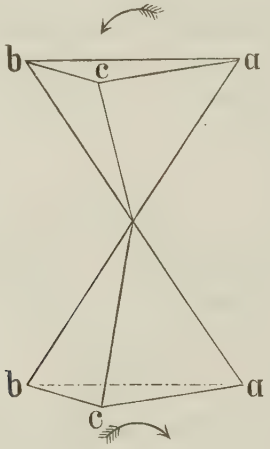
berechnen. So können theoretisch für organische Verbindungen der Form [a, b, c] C—C [a, b, c] nur drei Isomere existiren, da die analogen Atomcomplexe in den beiden tetraëdrischen Systemen nur entweder von rechts nach links,



oder von links nach rechts



oder schliesslich in dem einen nach links, in dem andern nach rechts angeordnet sein können.



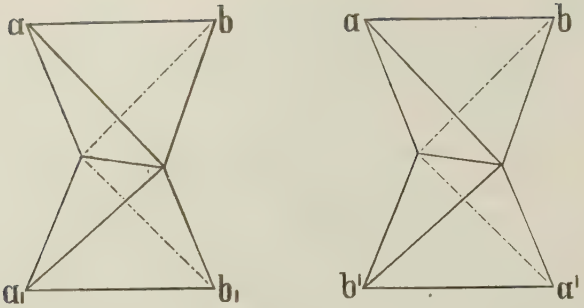
Diesem letzten möglichen Fall muss zugleich aber stets eine inactive Modification entsprechen, da die optische Ablenkung der an und für sich asymmetrischen Molecularhälften durch intramolecularen Ausgleich aufgehoben wird; ein typisches Beispiel bildet hierfür die Meso-Weinsäure. Ausserdem entsteht erfahrungsgemäss noch eine inactive Modification — die sogenannte „Racem-Form“ — indem sich

gleichviele rechts- und linksdrehende Molecüle mit einander vereinigen, wodurch natürlich auch die optische Activität vernichtet werden muss, wie z. B. es bei der Traubensäure der Fall ist. Bei allen synthetisch dargestellten Körpern mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen wird dieser letzte Fall immer eintreten müssen, da ja bei einer Synthese gleich viele Molecüle der rechts- und linksdrehenden Modificationen entstehen werden. Die Racemform muss sich aber — im Gegensatz zu der durch intramoleculare Compensation entstandenen — in active Modificationen spalten lassen.

Diese Spaltung kann, wie Pasteur zuerst gezeigt hat, auf bactereologischem Wege durch Einsaat gewisser Pilzkulturen, welche durch ihre Lebensthätigkeit die eine Modification zerstören, oder durch spontane Spaltung in Form enantiomorpher Krystalle [Traubensäure], oder sie kann endlich durch stark active Substanzen — bei inactiven Säuren durch active Basen, bei inactiven Basen durch active Säuren — erreicht werden, deren Salzgemenge in der Regel verschiedene Löslichkeit unter einander zeigen, so dass sie durch fractionirte Krystallisation beinahe vollkommen rein zu erhalten sind, aus welchen sich dann wieder die nun von einander getrennten optischen Componenten abscheiden lassen.

Neue Ziele der stereochemischen Forderung eröffnete das Studium der ungesättigten und ringförmigen Verbindungen.

In den ungesättigten Verbindungen in Körpern mit sogenannt „doppelt“ gebundenen Kohlenstoffatomen nahm van't Hoff an, dass die beiden sie vorstellenden tetraëdrischen Systeme eine Kante gemeinsam haben, dass hierdurch die Eigendrehung der Tetraëder aufgehoben wird und die beiden Systeme nur noch oscillirende Schwingungen um die gemeinsame Kante vollführen können. Hieraus folgt ohne weiteres, dass die Aethylenderivate — stereoisomere Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe sind noch unbekannt — der allgemeinen Formel: a, b C=C a, b in je zwei isomeren Formen



existiren müssen; in der einen befinden sich beide gleichartigen Gruppen auf ein und derselben Seite, die Figur hat somit nur eine einzige Symmetrieebene und stellt die sogenannte plansymmetrische — oder Cis-Form vor, in der anderen liegen die analogen Complexe auf verschiedenen Seiten, die Figur hat zwei Symmetrieebenen und bildet die sogenannte axialsymmetrische oder Cis-Trans- oder Trans-Form. Die Bauart der Molecüle dieser Isomeren zeigt aber nicht mehr die feinen Unterschiede der Atomanordnung der asymmetrischen Kohlenstoffverbindungen, die wohl einen verschiedenen Einfluss auf den polarisirten Lichtstrahl, nicht aber ein verschiedenes Verhalten in chemischer Beziehung bewirkt. Hier werden — da ja das eine Mal dieselben Atome auf der einen, das andere Mal auf beiden Seiten vertheilt sind — isomere Körper erzeugt, die sich völlig verschieden auch in chemischer und physikalischer Hinsicht verhalten müssen, wie wir solche tiefgehende Unterschiede thatsächlich an der Fumar- und Maleïnsäure kennen.

So krystallisirt die Fumarsäure in feinen Nadeln, welche ohne vorher zu schmelzen bei 200° C sublimiren, bei höherer Temperatur unter theilweiser Verkohlung Maleïnsäureanhydrid bilden; auch sind sie sehr schwer in Wasser löslich.

Maleïnsäure bildet dagegen rhombische Primen, die bei 113° schmelzen, bei 160° sieden und in Wasser leicht löslich sind. Auch gegenüber Pilzkulturen[1]) verhalten sich

[1]) Berichte 25, 1161 (1892).

beide Säuren vollkommen verschieden. Fumarsäurelösungen sind gute Nährsalzlösungen für Mycelpilze, Maleïnsäure verhält sich diesen gegenüber steril. Beide Säuren gehen durch Reduction in Bernsteinsäure über und geben beim Erhitzen mit Wasser im Bombenrohr inactive Apfelsäure; daher ihre Darstellungsweise umgekehrt aus Apfelsäure.

Unter Wasserabspaltung

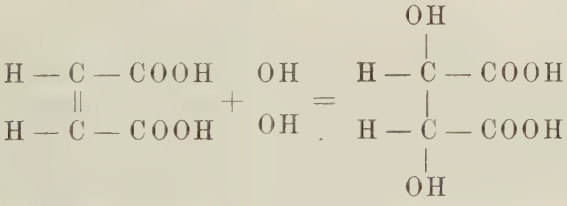
$$[COOH\cdot CH(OH) - CH_2COOH] - H_2O = COOH\cdot CH = CH\cdot COOH$$

bildet sich bei niederer Temparatur meist Fumar- bei höherer Temperatur hauptsächlich Maleïnsäure.

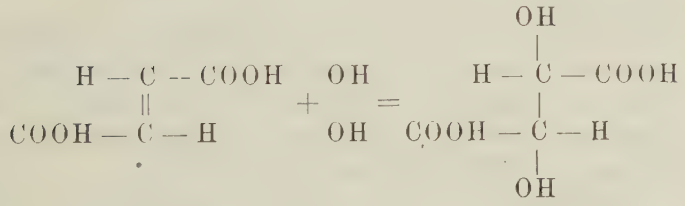
Durch Kalipermanganat wird die Fumarsäure zu Traubensäure, die Maleïnsäure aber zu unspaltbarer Mesoweinsäure oxydirt:

$$COOH\cdot CH = CH\cdot COOH + H_2O = COOH\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot COOH.$$

Dieser Vorgang lässt sich nur unter der Annahme gut erklären, dass die Maleïnsäure stereochemisch nach der Cis-, die Fumarsäure nach der Transform constituirt sei:



Maleïnsäure; Mesoweinsäure



Fumarsäure Traubensäure

Sehr wahrscheinlich werden diese räumlichen Constitutionsmöglichkeiten der beiden Säuren auch noch dadurch, dass die Maleïnsäure nicht aber die Fumarsäure ein inneres

Anhydrid zu bilden vermag, was einzig und allein — nimmt man ihre Constitution nach der Cis-Form an — leicht verständlich wird. Denn nur die plansymmetrische Form enthält die beiden Carboxylgruppen so geordnet,

$$\begin{array}{l} H-C-COOH \\ \quad\| \\ H-C-COOH \end{array} \quad \text{giebt} \quad \begin{array}{l} H-C-CO \\ \quad\| \qquad >O \\ H-C-CO \end{array}$$

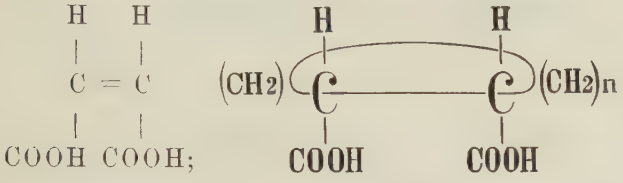
dass durch ihre Nachbarstellung eine Anhydridbildung möglich erscheint. Leicht lässt sich auch die verschiedene Beständigkeit und die leichte Umwandlung der labilen Modification in die stabile, aus der verschiedenen Stellung der Carboxylgruppen zu einander in den Formen erklären. Nur die Transform kann wegen der Nähe der Wasserstoff- und Carboxyl- — zweier sich anziehender Gruppen — die begünstigte Configuration vorstellen, sie muss also beständiger sein, was sich durch den leichten Übergang der Maleïn- in die Fumarsäure beim Erhitzen beweisen lässt.

Die Möglichkeit solche Cis- und Transformen bilden zu können, besteht aber auch bei den ringförmigen Verbindungen. Können doch auch Körper mit einer Doppelbindung nach der Spannungstheorie von Baeyer als die einfachsten Fälle einer Ringbildung angesehen werden, da durch eine solche ebenso wie durch eine Doppelbindung die freie Rotation der Kohlenstoffatome verloren gehen muss.

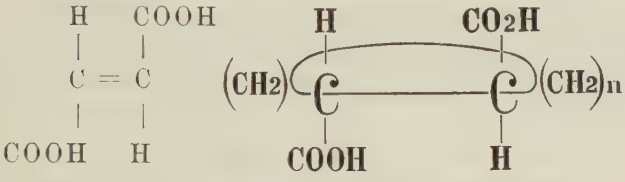
So werden die mit dem Kohlenstoffringe verbundenen Atome oder Complexe sich auch in zwei von einander verschiedenen Stellungen zur Ebene des Ringes befinden, ebenso wie wir eine solche bei Körpern mit einer Doppelbindung in Bezug auf die Ebene dieser kennen.

Hierdurch ist auch die Isomerie einer ganzen Reihe Hexamethylenderivate, so wie die der zwei Dichlorterpene, der Benzolhexachloride, der zwei Inosite und vor Allem die der zahlreichen Polymethylencarbonsäuren bedingt. Diese letztgenannten Säuren zeigen vollkommen Analogie mit der

Fumar- und Maleïnsäure, was sich ganz allgemein auch durch die Constitutionsformeln ausdrücken lässt:



Maleïnsäure — malenoïde oder Cis-Säure

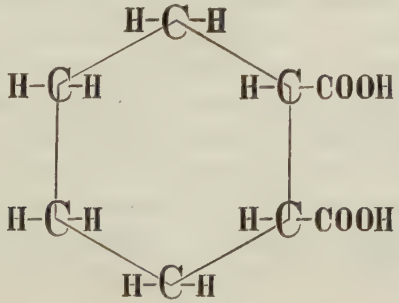


Fumarsäure — fumoride oder Trans-Säure

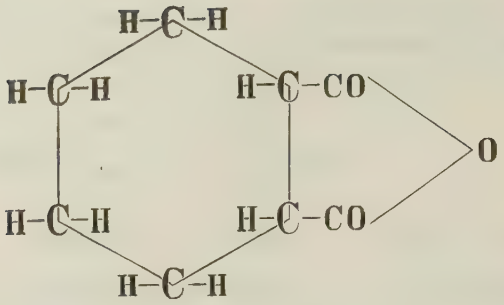
Auch in ihrem chemischen Verhalten zeigen sie parallele Eigenschaften; so ist die malenoïde Form immer die niedriger schmelzende, labile, auch stärkere Säure, die leicht durch Erhitzen mit Salzsäure in die fumoride, höherschmelzende, stabile Form übergeht.

In einem Punkte weichen sie aber von diesem der Fumar- und Maleïnsäure ähnlichen Verhalten ab, das ist in der Bildung von Anhydriden, was aber auch eintreten muss, da sich hier die Carboxylgruppen in ganz anderen Abständen von einander befinden.

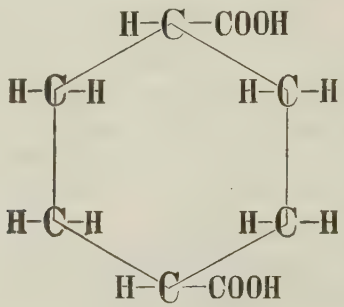
So kennen wir wohl ein Anhydrid der Cis-Hexahydrophtalsäure, welche die Carboxylgruppen ähnlich der Maleïnsäure benachbart enthält:



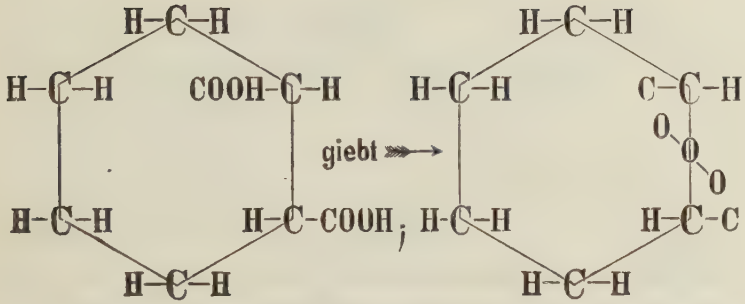
giebt



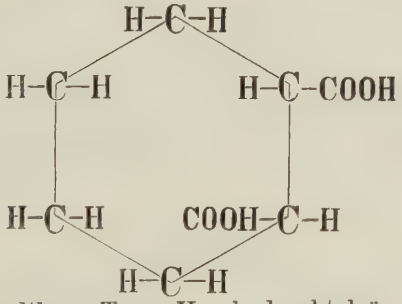
bei einer Cis-Hexahydroterephtalsäure kann eine Anhydridbildung unmöglich eintreten, da sich zwischen ihren Carboxylen noch andere Kohlenstoffatome befinden:



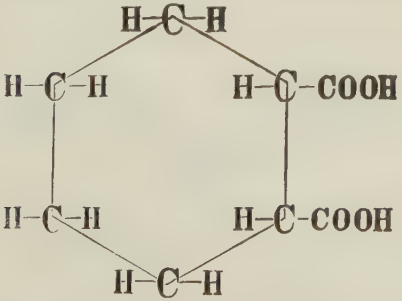
Noch auffallender ist aber die Fähigkeit gewisser Trans-Dicarbonsäuren, die doch einen fumoriden Charakter haben, ebenso wie die Cis-Säuren ein Anhydrid zu bilden. Dies kann aber auch nur durch die Nachbarstellung der die Carboxylgruppen gebunden enthaltenden Kohlenstoffatome bedingt sein. Dieses Anhydrid der Transsäure ist auch völlig verschieden von dem der Cis-Säure, kann in letzteres umgewandelt werden, muss also labiler sein, was sich aber auch ganz leicht aus der grösseren Spannung erklären lässt, welche eintreten muss, da die mit den Carboxylen gesättigten, benachbarten Kohlenstoffvalenzen zwei verschiedenen Ebenen angehören und durch Wasserabspaltung gezwungen wurden, dennoch mit einander in Bindung zu treten, was sich folgendermaassen versinnbildlichen lässt:



Diese stereoisomeren Polymethylencarbonsäuren enthalten aber auch zwei — nach von Bayer sogenannt — „relativ“ asymmetrische Kohlenstoffatome, deren Asymmetrie nur durch einander bedingt ist und sofort in beiden zugleich erlischt, wird auch nur eines von diesen beiden Kohlenstoffatomen zerstört. Sie werden sich daher auch spalten lassen müssen; spaltbar wird in diesem Falle nur jene Säure sein die nach der Transform gebaut ist, während die nach der Cis-Form gebaute — ähnlich der Mesoweinsäure — durch intramoleculare Compensation unspaltbar bleiben muss:



spaltbare Trans-Hexahydrophtalsäure



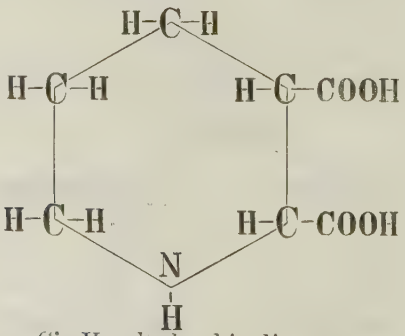
unspaltbare Cis-Hexahydrophtalsäure.

Natürlich werden solche Cis- und Transformen auch an Körpern möglich sein, die gemischte Stickstoff und Schwefel enthaltende Kohlenstoffringe vorstellen, und auch an solchen, die nicht nur Stickstoff, sondern auch noch an Stelle der „relativen“ zwei „echte“ asymmetrische Kohlenstoffatome besitzen.

Hier werden aber die Cis- und Transformen der beiden Racemkörper — die sich gewiss auch immer in die optischen Componenten werden zerlegen lassen — nur durch die Asymmetrie der Kohlenstoffatome bedingt, da es ja auch hier zwei isomere Formen geben muss, je nachdem die analogen Complexe auf der einen oder auf beiden Seiten der Ringebene gelagert sind, was sich sehr leicht an den „Kohlenstoffmodellen“ ableiten lässt.

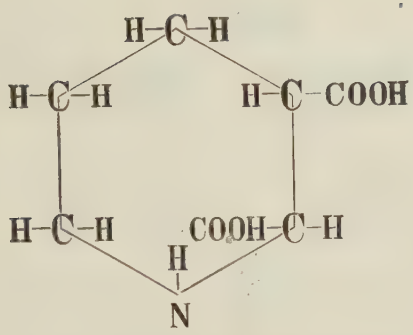
In diesen Fällen — ausser noch bei Säuren, wo sich etwa durch eine Anhydridbildung Klarheit schaffen lässt — kann man aber nicht mehr eine Entscheidung treffen, ob die Cis- oder die Transform dem einen oder anderen Racemkörper entspricht, da ja hierfür absolut gar keine Anhaltspunkte mehr vorhanden sind.

So konnte Besthorn[1]) — da es ihm nicht gelungen war seine beiden Hexahydrochinolinsäuren zu anhydrisiren — sich nur auf die analogen Baeyerschen Hexahydrophtalsäuren beziehen, um der niedriger schmelzenden, leichter löslichen Säure die Cis-, der höher schmelzenden, schwerer löslichen die Transform zuzusprechen. Eine Spaltung dieser beiden Racemsäuren:



Cis-Hexahydrochinolinsäure

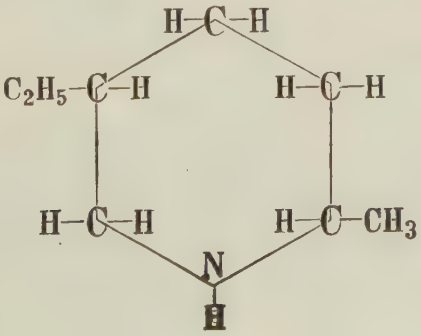
[1]) Berichte 29, 2662.



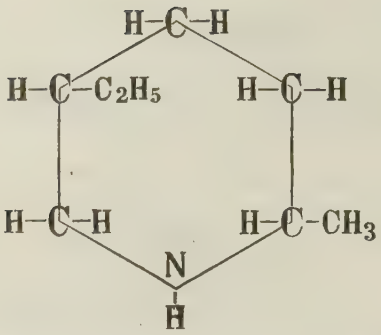
Trans-Hexahydrochinolinsäure

in ihre optischen Componenten gelang vollkommen.

Ähnliche Verhältnisse konnten Levy und Wolffstein[1]) am Copellidin beobachten, das ebenfalls zweier asymmetrischer Kohlenstoffatome wegen auch in vier isomeren und zwei racemischen Modificationen existiren musste, von denen die höher schmelzende Salze gebende Racembase — deren salzsaures Salz in Aceton unlöslich ist — Copellidin, die niedriger schmelzende Salze bildende Racembase „Iso"-Copellidin benannt wurde, welche durch ihr in Aceton leicht lösliches Chlorhydrat von der anderen salzsauren, isomeren Base getrennt werden konnte. Diese beiden Copellidine sind folgendermaassen constituirt:



[1]) Berichte 28, 2270.



;

eine nähere Configurationsbestimmung ist hier unmöglich.

Ein neuer Fall von der Bildung solcher stereo-isomerer Modificationen in der Piperidinreihe konnte vom Verfasser am α-Phenyl-ά-methylpiperidin beobachtet werden, was in dem experimentellen Theil dieser Arbeit näher zu behandeln sein wird.

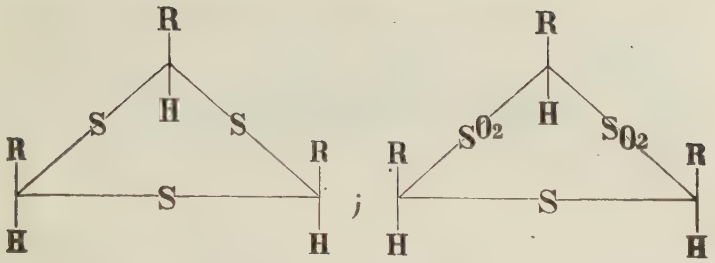
Schliesslich bieten noch die zahlreichen Trithioaldehyde[1]) — mit alleiniger Ausnahme des Trithioformaldehyds, der seiner analogen Gruppen wegen unmöglich zwei Formen geben kann — klassische Beispiele einer Cis- und Trans-Isomerie in gemischten Schwefel-Kohlenstoffringen.

Immer konnte eine niedriger schmelzende α-Modification, welche sich leicht durch Einwirkung von Jod in die stabilere β-Form umlagern lässt, erhalten werden, wenn Schwefelwasserstoff bei nicht zu hoher Temparatur und bei Gegenwart von wenig Chlorwasserstoffsäure auf die Aldehyde einwirkte. Die höher schmelzende, stabile β-Form entsteht dagegen besonders reichlich bei höherer Temperatur und bei Anwesenheit von viel Salzsäure.

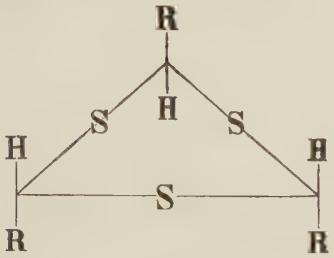
Der Cis-Form entsprechen wahrscheinlich die labilen Modificationen, von denen durch partielle Oxydation immer nur ein einziges Disulfonsulfid erhalten wird, während die stabileren β-Modificationen nach der Transform gebaut zu sein scheinen, die oxydirt zwei stereoisomere Disulfonsulfide ergeben:

---

[1]) Berichte 24, 1419.

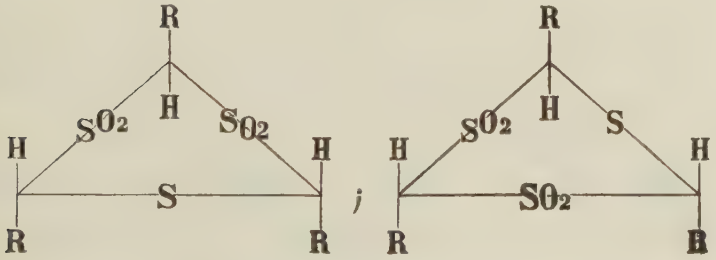


Cis-Form; Einziges Oxydationsproduct der Cis-Form.



Trans-Form

giebt zwei isomere Oxydationsproducte:

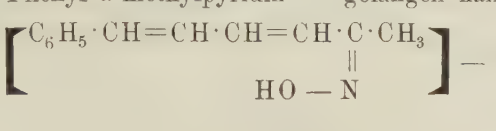


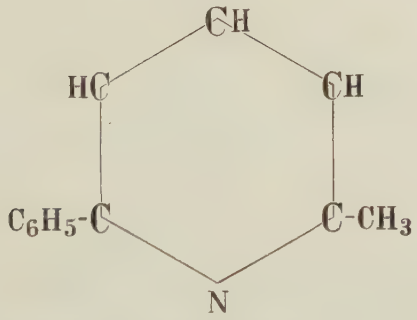
Die Ursache dieser letztgenannten Eigenthümlichkeiten beruht darin, dass in dem ersten Falle die Schwefelatome sich in analogen Beziehungen zu einander befinden, es daher gleichgiltig ist, welches Schwefelatom man sich oxydirt denken kann, und es daher immer nur ein Oxydationsproduct geben wird, während im zweiten Fall — durch die Transstellung der analogen Gruppen bedingt — zwei Schwefelatome von

einander verschieden sind und es daher zwei stereoisomere Disulfonsulfide geben muss. Auch muss die Transform die „begünstigte“ Configuration vorstellen, da sich in ihr die analogen — also sich abstossenden Gruppen — in den möglichst grössten Abständen von einander befinden.

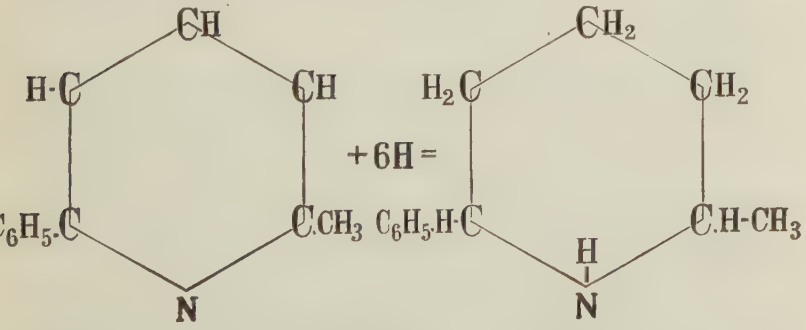
Experimenteller Theil.

Im Jahre 1895 zeigte M. Scholtz [1]), wie man aus dem Oxim des Cinnamylenacetons durch trockene Destillation infolge Abspaltens von Wasser zu einem Pyridinderivat — dem α-Phenyl-ά-methylpyridin — gelangen kann,





das mit Natrium und Alkohol reducirt,



Phenyl-ά-methylpiperidin lieferte.

[1]) Berichte 28, 1723.

Doch die Darstellung grösserer Mengen von α-Phenyl-ά-methylpyridin durch trockene Destillation des Oximes in Glasröhren war sehr zeitraubend und mit Schwierigkeiten verbunden, da diese — obwohl vorsichtig erhitzt — dennoch sehr oft sprangen und ihr ganzer Inhalt verbrannte. Erst als ich diese Destillation in einem eisernen Gasrohr von mittlerem Durchmesser — das an dem einen Ende mit einem Kork verschlossen war, mit dem anderen in eine gut gekühlte Vorlage mündete — vorgenommen habe, war nicht nur ein Platzen der Röhre unmöglich geworden, sondern sie konnte auch rascher erhitzt, die Temperatur besser geregelt und grössere Mengen Oxim (bis zu 200,0) auf einmal zu einem Versuche angewandt werden.

Ich erhielt daher auch bessere Ausbeuten, welche bis zu 40 Procent an reiner, bei 275°—277° siedenden Base gesteigert werden konnten. Nebenbei bekam ich auch noch eine ganze Reihe tiefer und höher als 276° siedende Antheile, welche aber durch Fractioniren von einander nicht zu trennen waren. Unter diesen hatten die bei 200° bis ungefähr 350° übergehenden Bestandtheile ein gewisses Interesse, da sich aus ihnen beim Stehen schöne, weisse Krystallflitterchen abschieden, welche leider nicht so vermehrt werden konnten, dass man sie hätte näher charakterisiren können, dennoch gelang es in ihnen qualitativ Stickstoff nachzuweisen; sie gehörten daher wahrscheinlich einem hochsiedenden Pyridinabkömmling an.

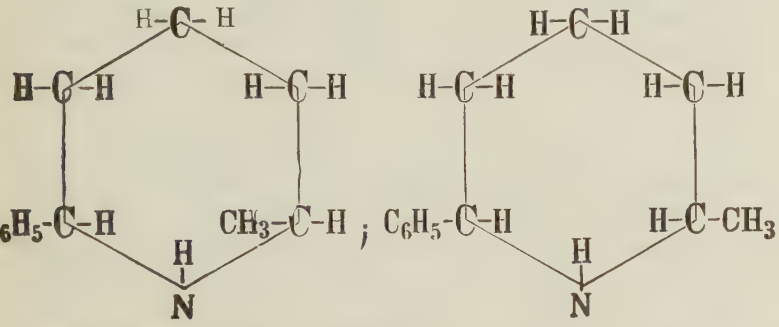
Die Reduction des α-Phenyl-ά-methylpyridins verläuft — wie schon M. Scholtz [1]) angiebt — vollkommen glatt, und es wurden daher immer beinahe quantitative Ausbeuten erhalten.

Zu den nachfolgenden Versuchen dienten ungefähr 500,0 reine bei 254°—258° siedende Base, welche ich nach dem soeben bezeichneten Verfahren erhalten konnte.

Das α-Phenyl-ά-methylpiperidin besitzt zwei asymmetrische Kohlenstoffatome in ringförmiger Bindung und musste

[1]) Berichte 28, II 1729;

daher — wie im theoretischen Theil näher ausgeführt wurde — nach unseren heutigen stereochemischen Anschauungen ein Gemenge zweier isomerer Cis- und Transracemkörper vorstellen,



die eventuell in ihre optischen Componenten spaltbar sein müssen.

Meine Absicht war nun alle sechs von der Theorie geforderten Isomeren von einander zu isoliren und sie durch ihre Salze und sonstigen Eigenschaften näher zu charakterisiren.

Es war zu erwarten, dass auch hier die beiden inactiven stereoisomeren Racemkörper — da ihre analogen Phenyl- und Methylgruppen wahrscheinlich zwei zur Ebene ihres Ringes verschiedene Lagen einnehmen — auch zwei in chemischer und physikalischer Hinsicht völlig verschiedene Individuen vorstellen werden, die sich erfahrungsgemäss auch durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Salze auszuzeichnen pflegen, so dass — findet man das geeignete Lösungsmittel — ihre Trennung von einander möglich wird.

Nun war es — wie schon bemerkt wurde — Levy und Wolffenstein[1]) gelungen, die beiden stereoisomeren Formen des Copellidins durch die verschiedene Löslichkeit ihrer salzsauren Salze in Aceton von einander zu trennen, eine Methode, welche auch in meinem Falle nicht versagte. Ich führte daher die gesammte Base in ihr salzsaures Salz über,

[1]) Berichte 28, 2270.

was, da concentrirte Salzsäure immer einen blutroth gefärbten Krystallsyrup ergab, schliesslich in der Weise ausgeführt wurde, dass die Base in absolut wasser- und alkoholfreiem Aether gelöst und in diese ätherische Lösung trockener Chlorwasserstoff eingeleitet wurde; es fielen sofort weisse krystallinische Massen aus, welche aber bald rosenroth, klebrig und zäh wurden. Um sie von eventuell noch nicht verwandelter Base zu reinigen, wusch ich diese öfter noch mit Aether und kochte sie endlich wiederholt längere Zeit am Rückflusskühler mit viel Aceton, bis das abfiltrirte Aceton keinen Rückstand mehr ergab. Zurück blieben nunmehr schneeweisse Krystallmassen, welche in Alkohol gelöst und durch Aether gefällt, seidenglänzende Nadeln lieferten, welche constant bei 215°—216° schmelzen.

Dieses salzsaure Salz

konnte — im Gegensatz zu einem von M. Scholtz direkt aus dem ursprünglichen α-Phenyl-α'-methylpiperidin dargestellten —, auch noch aus Wasser umkrystallisirt, in schönen Krystallen erhalten werden, welche Herr Oberlehrer Geipel — dessen grosser Liebenswürdigkeit ich überhaupt alle in dieser Arbeit angeführten Krystallmessungen zu verdanken habe — im hiesigen mineralogischen Institut messen konnte.

Er schreibt darüber:

Salzsaures α-Phenyl-α-methylpiperidin.

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

Axenschiefe: $\beta = 124°38'$

Axenverhältnis: $a : b : c = 0{\cdot}58709 : 1 : 0{\cdot}40352$

Winkeltabelle

	Beobachtet	Berechnet
$m : m = (110 : \overline{1}10)$	$= 51°34';*$	—
$d : d = (011 : \overline{0}11)$	$= 36°43';*$	—

Winkeltabelle

	Beobachtet	Berechnet
m : d	= (110 : 011) = 51°30′;*	—
m : b	= (110 : 010) = 64°43′;	—
m : c	= (110 : 001) = — ;	59°13′10″
d : a	= (011 : 100) = — ;	122°38′30″
d : m	= (011 : $\overline{1}10$) = 69°25′;	69°35′50″

Die farblosen, weissen Krystalle sind tafelig nach der Symmetrieebene, die als Krystallfläche auftritt, und meist gestreckt nach der Verticalen ausgebildet.

Die mit* bezeichneten Winkel sind die der Berechnung zugrunde gelegten.

Die durch eine Verbrennungsanalyse gefundenen Resultate ergaben — berechnet für: $[C_6H_5 \cdot C_5H_9 \cdot N \cdot CH_3 \cdot HCl]$

theor. % C = 68·1
„ % H = 8·5

in 0·3659 Substanz 0·2791 H_2O und 0·9102 CO_2
daher gefund. % C = 67.86
„ „ % H = 8·54

Die aus diesem Salz durch Kalilauge in Freiheit gesetzte Base siedet constant bei 248°—249°; sie ist völlig farblos und riecht piperidinartig. Ihr optisches Lichtbrechungsvermögen wurde im Abbéschen Refractometer — das auf Tageslicht einzustellen ist — mit 1·526 gefunden.

Von ihren Salzen konnte ein brom- und jodwasserstoffsaures Salz dargestellt und ausserdem ihre Reinheit noch durch ein Platin- und Goldsalz erwiesen werden.

Das bromwasserstoffsaure Salz

entsteht leicht beim Vermengen von freier Base mit verdünnter Bromwasserstoffsäure und stellt glänzende Plättchen vor, welche constant bei 180°—181° schmelzen.

Das jodwasserstoffsaure Salz

bildet sich unter starker Wärmeentwickelung beim Zusatz von Jodwasserstoffsäure zur Base, fiel zuerst wohl ölig aus, erstarrte aber bald in einer Kältemischung krystallinisch, und konnte schliesslich in schönen Tafeln von Schmp. 229°—230° gewonnen werden.

Das Goldsalz

fiel sofort aus der salzsauren Lösung unter Zusatz von Goldchlorid krystallinisch aus und bildet aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt, pfeilförmige Nadeln, deren Schmp. bei 167°—168° liegt.

Eine Goldbestimmung in 0·60315 Substanz ergab, berechnet für:

$[C_6H_5 \cdot C_5H_9 \cdot N \cdot CH_3 \cdot HCl] . AuCl_3$ theor. % Au = 38·28,

0·22965 Au und daher betragen die: gef. % Au = 38·08.

Das Platinsalz

wurde ähnlich dem Goldsalz gewonnen und zeigt schöne, prysmatische Krystalle, die bei 208°—209° schmelzen.

Die Platinbestimmung in 0·3069 Sustanz ergab, berechnet für:

$$[C_6H_5 \cdot C_5H_9N \cdot CH_3 \cdot HCl]_2 \cdot H_2PtCl_6$$

theor. % Pt = 25.64

0·0785 Pt und daher betragen die gef. % Pt = 25.58.

Um nun die in Aceton leicht lösliche Modification des salzsauren Salzes zu erhalten, wurde aller Aceton abdestillirt, wobei ein rother Syrup zurückblieb, aus dem sich nach einigen Stunden weisse Krystalldrusen abschieden, die am Thonteller abgepresst, wiederum in Aceton gelöst und mit Aether gefällt, weisse Krystallnadeln lieferten, welche bei

170°—171° schmelzen; aus Wasser konnte dieses Salz nicht umkrystallisirt werden.

Doch die Ausbeuten an diesem reinen Salz waren verhältnismässig zu gering, als dass ich grössere Mengen freier Base aus ihnen hätte gewinnen können.

Ich schied daher aus dem beim Verdampfen des Acetons rückständigen Krystallsyrup die freie Base durch Alkali wieder ab, destillirte sie, und leitete in ihre ätherische Lösung abermals Chlorwasserstoff ein, kochte das so wiedergewonnene Chlorhydrat nochmals mit viel Aceton am Rückflusskühler, trennte von den noch ungelöst bleibenden Rückständen, destillirte allen Aceton ab, rectificirte wiederum die Base und wiederholte diese ganzen Operationen, bis endlich beim Kochen mit Aceton die gesammte Krystallmasse in Lösung ging.

Die schliesslich abgeschiedene Base siedet bei 254°—258°, riecht coniinartig, ist schwach gelblich gefärbt und zeigt im Abbéschen Refractometer ihr Lichtbrechungsvermögen mit 1·534 gegenüber dem Tageslicht.

Das bromwasserstoffsaure Salz

krystallisirt nur schwer aus dem gelblich gefärbten Syrup in weissen Plättchen; Schmp. 182°—183°.

Das jodwasserstoffsaure Salz

fiel zuerst in Oeltröpfchen aus, erstarrte aber bald in einer Kältemischung und konnte in zarten weissen Nadeln erhalten werden, die bei 172°—173° schmelzen.

Das Goldsalz

bildet zuerst auch ein Oel, erstarrte aber wiederum bald und zeigte nach dem Umkrystallisiren glänzende Plättchen vom Schmp. 120°—121°.

Analyse, berechnet für: $[C_6H_5 \cdot C_5H_9N \cdot CH_3 \cdot HCl] \cdot AuCl_3$ ergab

theor. % Au = 38.28
gef. % Au = 38.16

Das Platinsalz

krystallisirt in schönen Nadeln. Schmp. 195°—196°.

Analyse berechnet für $[C_6H_5C_5H_9N \cdot CH_3HCl]_2 \cdot H_2PtCl_6$ ergab

theor. % Pt = 25·64

0·2089 g Substanz gaben 0·0532 g Pt

daher gef. % Pt = 25·58.

Die vorliegenden experimentellen Resultate ergaben also zwei structuridentische Basen, die sich durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Chlorhydrate gegenüber Aceton völlig von einander unterscheiden, von denen die eine Modification — mit alleiniger Ausnahme des bromwasserstoffsauren Salzes — immer höher schmelzende Salze ergab als die andere, und welche auch in ihrem Lichtbrechungsvermögen nicht unerhebliche Differenzen von einander zeigen.

Um sie daher auch mit Namen von einander unterscheiden zu können, nenne ich die niedriger schmelzende Salze gebende Modification „Iso"-α-Phenyl-ά-methylpiperidin.

Auffallend war, dass bei allen Versuchen das α-Phenyl-ά-methyl-piperidin — dessen Salze höhere Schmelzpunkte zeigen — immer in etwas reichlicheren Mengen erhalten werden konnte, und es lag daher die Vermuthung nahe, dass durch die Synthese die Entstehung dieser letztgenannten Modification begünstigt werde. Die „Iso"-Base hätte vielleicht labiler sein und sich in die stabilere Form umwandeln lassen können, wie schon ähnliche Umlagerungen an isomeren Basen von Willstätter[1]) durch Kochen mit Natriumalkoholat beobachtet worden sind.

Doch ein in diesem Sinne angestellter Versuch misslang vollkommen. Trotz stundenlangen Kochens der „Iso"-Base mit Natriumalkoholat konnte nur dieselbe Base erhalten werden, welche durch ihr bei 170°—171° schmelzendes salzsaures Salz identificirt wurde.

---

[1]) Berichte 29, 936.

Beide Basen mussten — wie schon erwähnt — infolge der Asymmetrie zweier Kohlenstoffatome zwei Racemkörper vorstellen, deren Spaltung in die optischen Componenten nun zu versuchen war.

Spaltung des α-Phenyl-ά-methylpiperidins.

a. Isolirung des linksdrehenden Componenten.

α-Phenyl-ά-methylpiperidin ($9_{,0}$) wurde mit der berechneten Menge Rechtsweinsäure ($7{\cdot}7_{,0}$) in concentrirter wässriger Lösung tropfenweise versetzt und solange unter constantem Umrühren erwärmt, bis sich alle Base gelöst hatte. Nach dem Erkalten schied sich alsbald eine weisse Krystallmasse ab, die aus wenig Wasser öfter umkrystallisirt, schliesslich gut ausgebildete Krystalle lieferte, welche gemessen werden konnten.

Die Krystallmessung ergab:

Rechtsweinsaures α-Phenyl-ά-methyl-Piperidin.

Krystallsystem: Rhombisch-hemiëdrisch.

Axenverhältnis: a: b: c = 0·87352: 1:1·0886.

Beobachtete Formen:

C = (001) o P

m = (110)∞ P

o = $(\overline{1}11)$ P (links).

Die durchsichtigen, beinahe wasserhellen, höchstens ganz schwach gelblich gefärbten Krystalle sind typisch sphenoïdisch ausgebildet, am Ende stets mit der Basis C (001).

Das Prisma „m“ und die stets nur als linkes Sphenoïd auftretende Pyramide $0(\overline{1}11)$ kommen in verschiedener Ausdehnung gegeneinander vor, immer mehr oder weniger stark parallel ihrer horizontalen Combinationlkante gestreift.

Spaltbarkeit vollkommen nach C (001). Ebene der optischen Axen das Brachipinakoïd (010).

Die erste Mittellinie, Axe der grössten Elastizität, die Verticale.

Doppelbrechung ziemlich stark.

Diese Verbindung enthält 1 Mol. Krystallwasser, was durch eine Verbrennungsanalyse festgestellt wurde:

Berechnet für: $[C_6H_5 \cdot C_5H_9 \cdot N.CH_3 + C_4H_6O_6 + H_2O]$

theor. $\%$ C = 55·9

„ $\%$ H = 7·6

0·1841$_0$ Substanz gaben 0·1263$_0$ H_2O und 0·2775$_0$ CO_2; daraus

ber. $\%$ C = 55·9

„ „ H = 7·6

Da aber dieses Salz bei 100° in seinem Krystallwasser schmilzt und die wasserfreie Substanz ausserordentlich hygroskopisch ist, so musste von einer genauen Schmelzpunktbestimmung Abstand genommen werden; [Schmp. ungefähr bei 60°]

Aus diesem Salz wurde nun die Base regenerirt, welche bei 247°—248° sott; sie ist vollkommen wasserhell und es konnte ihr specifisches Gewicht bei 20° C. zu 0·9486 gefunden werden. Im Laurent'schen Halbschattenapparat erwies sie sich als linksdrehend und zeigte im 0·297 dm. Rohr eine Linksdrehung von 12·519; daraus ergiebt sich ihr specifisches Drehungsvermögen für das Natriumlicht:

$$[\alpha]_D = -44{\cdot}41^\circ$$

---

b. Isolirung der rechtsdrehenden Base.

Die von den Krystallen des rechtsweinsauren Salzes abgesaugte Flüssigkeit musste den anderen optischen Componenten enthalten.

Um ihn aber möglichst rein erhalten zu können, wurde zuerst wieder aus dem Syrup die Base in Freiheit gesetzt, destillirt und mit der berechneten Menge Linksweinsäure versetzt. Sofort schieden sich wieder schöne Krystallrhomben ab, die umkyrstallisirt, ebenfalls gemessen werden konnten; auch sie enthalten 1 Mol. Krystallwasser, in dem sie bei 100° schmelzen.

Die Krystallmessung ergab:

Linksweinsaures α-Phenyl-α-methylpiperidin.

Krystallform und übrige Eigenschaften vollkommen übereinstimmend mit denen des rechtsweinsauren Salzes, nur mit dem Unterschiede, dass bei dieser Substanz die Pyramide stets als rechtes Sphenoïd auftritt.

Näheres über sämtliche in dieser Arbeit angeführten Krystallmessungen wird Herr Oberlehrer Geipel etwas später in einer Fachzeitschrift veröffentlichen.

Die Analye dieser Substanz ergab, berechnet für: $[C_6H_5 \cdot C_5N_9 \cdot N \cdot CH_3 + C_4H_6O_6 + H_2O]$

theor. % C = 55·9

„ % H = 7·6.

0·2086,$_0$ Substanz gaben 0·1421,$_0$ H_2O und 0·4297,$_0$ CO_2; daraus:

ber. % C = 56·32

„ % H = 7·56.

Die aus diesem linksweinsauren Salz abgeschiedene Base sott bei 247°—248°, und hat bei 20°C ein specifisches Gewicht von 0·9497; sie erwies sich als rechtsdrehend und zeigte im 0·297 dm Rohr eine Rechtsdrehung von 12·639; ihr specifisches Drehungsvermögen konnte daher mit

$$[\alpha]_D = +44{\cdot}81^0$$

gefunden werden.

Spaltung des „Iso“-α-Phenyl-α-methylpiperidins.

Verschiedene Versuche das „Iso“-α-Phenyl-α-methylpiperidin durch Rechts- und Linksweinsäure zu spalten, blieben erfolglos. Mit Rechtsweinsäure wurde ein dickflüssiger Syrup erhalten, aus dem sich trotz wochenlangen Stehens im Exsiccator, Krystalle überhaupt nicht abschieden. Mit Linksweinsäure erstarrte zwar die ganze Masse sofort zu einem Krystallkuchen, doch die aus ihm isolirte Base war inactiv. Es scheint hier ein Fall von partieller Racemie vorzuliegen, wie ähnliche Fälle Ladenburg und Herz[1]) und Ladenburg und Doctor[2]) beobachtet haben.

Die zur Entscheidung dieser Frage erforderlichen Löslichkeitsbestimmungen habe ich nicht angestellt, da ich das vorhandene Material zu weiteren Spaltungsversuchen nicht entbehren konnte.

a. Isolirung der rechtsdrehenden „Iso“-Base.

Eine Spaltung der „Iso“-Base gelang erst als die stark active Reichert'sche d-Camphersulfosäure angewandt wurde.

„Iso“-α-Phenyll-α-methylpiperidin (20·7$_0$) wurde mit der berechneten Menge d-Camphersulfosäure (27·4$_0$) in concentrirter, wässriger Lösung versetzt; nach erfolgter Lösung schieden sich alsbald seidenglänzende, in zarten Büscheln angeordnete Krystalle ab, die nach achtmaligem Umkrystallisiren den constanten Schmp. 187°—188° hatten; die aus ihnen abgeschiedene Base zeigte im 0,5 dm. Rohr eine Rechtsdrehung von 0,450, und ihr specifisches Gewicht betrug bei 24°C 0·9754. Daraus lässt sich ihr specifisches Drehungsvermögen mit:

$$[\alpha]_D = +0{\cdot}92^0$$

berechnen.

---

[1]) Berichte 31, 524 und 937.

[2]) Berichte 31, 1969; und 32, 50.

Isolirung der linksdrehenden Iso-Base.

In der Mutterlauge des d-Camphersulfosauren Salzes dieser „Iso“-Base musste sich wieder die entgegengesetzt drehende Modification befinden; um sie daher möglichst von der rechtsdrehenden Form zu trennen, wurde aus der syrupartigen Mutterlauge die Base regenerirt und ihr nochmals die berechnete Menge d-Camphersulfosäure hinzugefügt, von dem noch entstandenen d-camphersulfosaurem Salze abfiltrirt und der eben beschriebene Vorgang noch zweimal wiederholt, bis die endlich wieder isolirte Base kein krystallinisches Salz der Camphersulfosäure mehr ergab. Schliesslich zeigte die so erhaltene Base einen Drehungswinkel von 0·355 nach links im 0·5 dm. Rohr, und es konnte daher ihr specifisches Drehungsvermögen mit

$$[\alpha]_D = -0{\cdot}73^0$$

berechnet werden.

Die folgende Tabelle giebt eine Gegenüberstellung der Eigenschaften der sechs isolirten Verbindungen.

	Siedepunkte	Lichtbrechungsvermögen	Schmelzpunkte der Salze					Drehungsvermögen der Componenten.
			H Cl	H Br	H J	Au	Pt	
Phenyl-Methyl-peridin	248°-249°	1·526	215°—216°	180°—181°	229°—230°	167°—168°	208°—209°	$[\alpha]_D = +44{\cdot}81^0$ $[\alpha]_D = -44{\cdot}41^0$
„Iso“-α-Phenyl-Methyl-peridin	255°-258°	1·534	170°—171°	182°—183°	172°—173°	120°—121°	195°—196°	$[\alpha]_D = +0{\cdot}92^0$ $[\alpha]_D = -0{\cdot}73^0$

Die oben angeführten Versuche ergeben also, dass das „Iso"-α-Phenyl-ά-methylpiperidin zwar durch d-Campher-sulfosäure, nicht aber durch d- und l-Weinsäure gespalten werden kann. Es war daher interessant zu untersuchen, wie sich der andere Racemkörper, das α-Phenyl-ά-methylpiperidin Camphersulfosäure gegenüber verhalten werde. Einige in diesem Sinne ausgeführte Versuche führten aber zu durchaus negativen Resultaten; es konnte zwar nach dem Versetzen der Base mit der berechneten Menge Camphersulfosäure das Entstehen eines dickflüssigen Syrups unter Erwärmen beobachtet werden, aus dem aber in keiner Weise eine Krystallabscheidung beobachtet werden konnte. Eine Spaltung war daher durch d-Camphersulfosäure nicht ausführbar.

Wenn mithin nur die „Iso"-Verbindung durch Camphersulfosäure gespalten wird, so muss sich durch Versetzen der ursprünglichen — durch Reduction des α-Phenyl-ά-methylpyridins — entstandenen Base, die noch beide Stereoisomere enthält, mit Camphersulfosäure das camphersulfosaure Salz der rechtsdrehenden Modification der „Iso"-Verbindung abscheiden, da nicht nur die linksdrehende Isoverbindung, sondern auch beide active Componenten des α-Phenyl-ά-methylpiperidins als camphersulfosaure Salze in der Mutterlauge bleiben.

Der Versuch hat in diesem Sinne entschieden; die hierbei isolirte Base besass das Drehungsvermögen:

$$[\alpha]_D = + 0{\cdot}86^0.$$

Die aus der Mutterlauge abgeschiedene Base war schwach linksdrehend.

Es waren theoretisch von allem Anfang an solche tiefgehende Unterschiede in dem Verhalten der beiden Racembasen zu erwarten, da die molecular sehr verschiedenen Phenyl- und Methylgruppen infolge ihrer Cis- und Transstellung die Schwerpunkte des ganzen Systems stark verrücken mussten.

Lebenslauf.

Ich Helmuth Müller, evangelischer Konfession, wurde am 9. Mai 1875 in Troppau Öster.-Schlesien geboren, besuchte daselbst sechs Jahre lang mit Erfolg das k. k. Staatsobergymnasium und widmete mich hierauf der Apothekerlaufbahn; ich bestand nach dreijähriger Praxis das pharmaceutische Gehilfenexamen, studierte dann vier obligate Semester Pharmacie an der Universität in Graz, die ich nach Ablegung dreier Vorprüfungen und des Examen rigorosum als „Magister der Pharmacie" im November 1897 verliess, um dann in Breslau meine Studien in Chemie fortzusetzen. Am 3. November 1899 bestand ich das „Verbandsexamen", am 29. April 1901 das Examen rigorosum.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Übungen folgender Herren Professoren und Docenten:

Skraup, Pfaundler, Haberlandt, Klemensiewicz, Strygowski, v. Ettingshausen, Schrötter, Moeller, Ladenburg, O. E. Meyer, Baeumker, Cohn, F. W. Küster, Flügge, Scholtz, Brefeld, Abbeg, Pax, Ebbinghaus.

Ihnen allen sage ich meinen verbindlichsten Dank.

Thesen.

I. Die Existenz eines dreiwertigen Kohlenstoffatoms ist durch die Gombergschen Versuche noch nicht erwiesen.

II. Die Curcurbitaceae gehören nicht in die Familiengruppe der Campanulatae.

III. Durch die Arbeiten Waldens über die Umwandlung optisch-activer Körper in ihre Antipoden, haben die Configurationsbestimmungen in der Zuckergruppe an Zuverlässigkeit verloren.

IV. Überall, wo sich Abweichungen vom Faradayschen Gesetze ergeben, sind dieselben nur als scheinbare aufzufassen.